

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-508770

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)9月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 L 23/16	L C Y	7107-4 J	
C 0 8 K 3/04	K D Z	7242-4 J	
C 0 9 K 3/10	C	9356-4 H	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-517925
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)3月19日
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)10月11日
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 3 / 0 0 6 8 3
 (87) 国際公開番号 W O 9 3 / 2 1 2 7 0
 (87) 国際公開日 平成5年(1993)10月28日
 (31) 優先権主張番号 9 2 0 7 7 3 6 . 1
 (32) 優先日 1992年4月8日
 (33) 優先権主張国 イギリス (GB)
 (81) 指定国 E P (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), J P, KR, US

(71) 出願人 エクソン ケミカル パテンツ インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州
 07932 フローラム パーク パーク アベニュー 200
 (72) 発明者 シャイッヒ マルティン
 ドイツ連邦共和国 デー-5000 ケルン
 レドヴィッツ シュトラッセ 77
 (72) 発明者 ミルズ ティモシー アーサー
 イギリス エスオー2 1 エックスビー
 サウザンプトン ハイフィールド クロフトン クローズ 37
 (74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 良好な加工性及びエージング特性を有するエチレンエラストマーコンパウンド

(57) 【要約】

成形ゴム部品及び押出ゴム部品につき、加工性と熱エージング後の弾性の改良された性質を有するコンパウンドが、カーボンブラックが70マイクロメートルから120マイクロメートルまでの平均粒径、40マイクロメートルから225マイクロメートルまでのサイズの粒子を含む粒径分布、BET吸着により測定して16~30 m²/gの表面積、及びDBP吸収により測定して90~125の構造を有するような方法で調製された有効量のカーボンブラックを含む改良された加工性のEPMゴム及び/またはEPDMゴムを使用することにより調製し得る。本発明に有益なEPMゴム及びEPDMゴムとして、異なる分子量及び、必要により、モノマー組成を有する少なくとも2種のフラクションを含む多モードポリマーブレンドが挙げられるであろう。本発明のコンパウンドは、冷媒ホースの如き高温許容度を必要とする自動車工業部品に特別な用途がある。

請求の範囲

1. 改良された加工性のEPDMゴム及び/またはEPDMゴムと、70マイクロメートルから120マイクロメートルまでの平均粒径、40マイクロメートルから225マイクロメートルまでのサイズの粒子を含む粒径分布、8ET分析技術により測定して16~30 m^2/g の表面積、及びDBP吸収により測定して90~125 $\text{ml}/100\text{g}$ の構造を有するカーボンブラックとを含むことを特徴とする加硫性のオレフィン性エラストマーコンパウンド。
2. 前記ゴムが異なる分子量を有する少なくとも二つのフラクションを含む請求の範囲第1項に記載のコンパウンド。
3. 前記ゴムが、
 - a) 全ポリマー含量の70~95重量%を構成し、20~80のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)、1~8の Mw/Mn 、ポリマーの45~65重量%のエチレン含量、及びポリマーの1~9重量%のジエンモノマー含量を有する第一フラクションと、
 - b) 全ポリマーの5~30重量%を構成し、かつ200~70,000のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)、1~8の Mw/Mn 、ポリマーの45~70重量%のエチレン含量、及びポリマーの0~9重量%のジエンモノマー含量を有する第二フラクションとを含む請求の範囲第2項に記載のコンパウンド。
4. 前記第一フラクションa)が30~70のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)、1.1~4.5の Mw/Mn 、ポリマーの50~80重量%のエチレン含量、及び2~7重量%のジエンモノマー含量を有し、かつ前記第二フラクションb)が500~10,000のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)、1.1~4.5の Mw/Mn 、及び1~7重量%のジエンモノマー含量を有する請求の範囲第3項に記載のコンパウンド。
5. 前記第一フラクションa)と前記第二フラクションb)の両方が1.2~3.5の Mw/Mn を有する請求の範囲第4項に記載のコンパウンド。
6. 前記カーボンブラックがランプブラックまたはフレイムブラックである請求の範囲第1項~第5項に記載のコンパウンド。
7. 加硫後として160℃までの温度におけるエージング後に改良された伸び及びモジュラスを有する成形ゴム製品中の請求の範囲第1項に記載のコンパウンド

明細書

良好な加工性及びエージング特性を有するエチレンエラストマーコンパウンド

技術分野

本発明は加硫性のオレフィン性エラストマー及びそれらを含む組成物の特別な用途に関する。特に、本発明は、加工性、コンパウンド強度及び加硫の前後の弾性の改良された性質、並びに加硫コンパウンドの長期耐熱性を有するエラストマー組成物に関する。

背景技術

多くの用途における加硫ゴムの使用は、公開の文献に良く実証されている。本質的に弾性のオレフィン性ポリマーの固有の性質のために、多くの最終用途は、所望の性質をもたらすために変性剤及び強化材の使用を必要とする。こうして、ゴム配合業者は、加工挙動、加硫（硬化）速度、加硫ゴムの物理的性質及びコストの最良のバランスを生じる配合に到達しようと努力するであろう。本発明のオレフィンをベースとするエラストマーは、現在入手できる最も安価なポリマーのうちの幾つかであり、しかもそのほかの点で最も不利な用途の多くにおいて優れた性質を獲得できることが公知である。

オレフィン性ゴムは、それらの比較的低いコストのためだけでなく、成形性及び押出性に関するそれらの性質、または所望されるように容易に成形される能力、及び酸化的攻撃に耐えるそれらの能力のために、自動車工業で多くの用途がある。特に、エチレン-プロピレンモノマー（“EPM”）及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー（“EPDM”）エラストマーポリマーをベースとするゴムコンパウンドは、アンダーフードシール部品及びボディシール部品の両方につき常に拡大する役割を果たしている。特に、或る種のEPDM銘柄は自動車冷媒ホースポリマーとして、また自動車工業及び建築工業（そこでは、大きな温度極限が弾性シールを維

の使用。

8. 前記ゴム製品が125℃を超える温度で反復して使用するように設計されたゴム製品である請求の範囲第7項に記載の使用。
9. 前記ゴム製品が自動車用冷媒ホースまたは自動車用シールガスケットである請求の範囲第7項または第8項に記載の使用。
10. 前記ゴム製品が自動車ボディシールまたは建築シール、建築プロファイル及び機械製品用のガスケットからなる群の一つ以上として使用するように設計されたゴム製品である請求の範囲第7項に記載の使用。

持する能力を試験する）の両方のためのシール及びガスケットとして優れており有望であることを示したことが知られている。

これらの用途において、好ましいコンパウンドは、典型的には、コンパウンドを強化するとともに、更にその全コストを低減するのに利用できる強化充填剤としてゴム100部当たり120~170部（“phr”）の工業用カーボンブラックを有し得ることが知られている。典型的に使用され、推奨されるカーボンブラックは、ASTM等級（ASTM D 1765-1979）を満足し、かつ下記のクラス：N550 PBF、N650 GPP、N762 SRF及びN683 APFに入るファーネスブラックである。これらの中で、N650/683及びN762が、ISO/DIN 6809において標準ブラックとして厳密に規定されている。

これらのコンパウンド中のEPDMポリマーの有用性は、硬化速度及び硬化状態だけでなく、二次加工の容易なことに依存する。こうして、ポリマーが選択された分子量分布（“MWD”）及び分子内の組成分布を有する場合に、改良された速硬化性及び良好な加工特性を得ることができることが知られている。これらの基準を満たす好ましい広いMWDのポリマーを調整する手段が特許文献に開示されている。このようなポリマーの調整に関する代表的な最近の特許は、米国特許第4,722,871号、同第4,789,714号、同第4,792,595号、同第4,874,820号、及び同第5,013,801号である。同様にEPDMポリマー及びEPDMポリマーの特注銘柄の調整に関する先の特許として、英国特許第1339061号、米国特許第3,468,979号、同第3,884,993号、英国特許第1543821号、及び同第2023443号が挙げられる。

上記の文献の幾つかは特定のカーボンブラック充填剤の使用を開示している。米国特許第4,772,971号では、カーボンブラックN650が140phrの量で使用されている。米国特許第4,792,595号明細書には、“高い耐摩耗性ファーネスブラック”の80phrの使用が開示されている。米国特許第3,884,993号は、通常の充填剤としてのカーボンブラック10~200phrが改良された加工性のゴムと共に使用し得ることを教示している。英国特許第1543821号は70部の“FEFブラック”の使用を例示している。英国特許第2032443号は、300重量%までの充填剤（カーボンブラックを含む）が改良された加工性のゴムコポリマー中で使用し得ることを教示し、また67重量部の量のカーボンブラックシート（SEAST）H（商標）（トーカイ

カーボン社、日本)の使用を例示している。

更に、カーボンブラックa)N650 GPF-HS (115部)、N762 SRP-LM (115部)、高分子量の市販銘柄と低分子量の市販銘柄(ビスタロン(VISTALON、商標)3777とビスタロン(商標)7000)のEPDMゴムブレンド137.5部並びにb)N550 PBP (110 phr)、N762 SRP-LM (50phr)、改良された加工性のビスタロン(商標)7500R EPDMゴムを使用する自動車ホース用コンパウンドが、ビスタロン(商標)エチレンプロピレンゴムのユーザーの手引き(エクソン・ケミカル・カンパニー(Exxon Chemical Company)パンフレット201-0888-01A、1988)10-7頁に推奨されている。上昇されたアンダーフード温度のために、高耐熱性のEPDMコンパウンド及びEPDMコンパウンドを配合するために選択された成分を使用することが適切であることが記述されている。

発明の開示

驚くべきことに、特に有効な加硫性のオレフィン性エラストマーコンパウンドが弾性ポリマーと強化充填剤としてのカーボンブラックの両方を慎重に選択することにより調整し得ることが見出された。それ故、成形ゴム部品及び押出ゴム部品に最適な性質を有するコンパウンドは、カーボンブラックが70マイクロメートル以上から120マイクロメートルまでの平均粒径、40マイクロメートルから225マイクロメートルまでのサイズの粒子を含む粒径分布、及びBET分析技術により測定して16~30m²/gの表面積を有する方法で調整された、有効量のカーボンブラックを含む改良された加工性のEPDMゴム及びEPDMゴムを使用することにより調整し得る。カーボンブラック構造はDBP吸収により測定して90-125ml/100gである。本発明に有益なEPDMゴム及びEPDMゴムとして、異なる分子量及び、必要により、モノマー組成を有する少なくとも2種のフラクションを含む多モードポリマーが挙げられるであろう。第一フラクションは全ポリマー含量の70~95重量%を構成し、かつ20~80のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)、1~8のMw/Mn、ポリマーの45~65重量%のエチレン含量、及びポリマーの1~9重量%のジエンモノマー含量を有するであろう。第二フラクションは全ポリマーの5~30重量%

を構成し、かつ200~70,000のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)、1~8のMw/Mn、ポリマーの45~70重量%のエチレン含量、及びポリマーの0~9重量%のジエンモノマー含量を有するであろう。以上の条件が満たされる限り、付加的なフラクションが必要により含まれていてもよく、またこれらのフラクションの基準を満たす場合には第一フラクションまたは第二フラクションの部分であってもよく、または要望される性質のかんりの劣化を生じるのに充分ではない量で存在する完全に異なるフラクションであってもよい。

上記の多モードポリマーブレンドに記載された特定のカーボンブラック、そして従来の配合成分と組み合わせることにより、次第に高まりつつある高温許容度要件でもって急速に発展する自動車工業につき求められていたような、容易な加工性、加硫強度、及び熱エージング後に保持される弾性を組み合わせたり改良された性質を有する新規なコンパウンドを製造することが可能であることが発見された。

発明の最良の様式及び実施例

本発明の「改良された加工性のEPDMゴム及び/またはEPDMゴム」は、説明の目的、及び請求の範囲のために、(1)C₁-C₁₀、α-オレフィン及び、必要により、共重合性非共役ジエンから生成され、かつ(2)要求される加工の容易さを与える多モード特性を有するように調整またはブレンドされた加硫性エラストマーのエチレン含有ポリマーと定義される。好ましいα-オレフィンは、典型的には、C₁-C₁₀αオレフィンであり、最も好ましいものはプロピレン、ブテン-1及びヘキセン-1である。非共役ジエンは、αオレフィンとチーグラー-ナック配位重合できると当業界で知られているもののいずれかである。典型的に好ましいジエンは、米国特許第4,722,971号に記載された横かけされた環ジエン、特に、5-エチリデン-2-ノルボルネン、メチレンノルボルネン、及びビニリデン-ノルボルネンである。好適なジエン及びαオレフィンの更に充分な列記が米国特許第5,013,801号明細書に見られる。両方の特許が米国特許ブラクチスの目的で参考として含まれる。更に、コポリマー及びターポリマーという用語の使用は、テト

ラポリマー、ペンタポリマー、等を含むそれらの一般的な意味に解されるべきである。こうして、一種以上のα-オレフィン及び/または一種以上のジエンが、エチレンと共重合されて本発明の加硫性のエラストマーポリマーを生成し得る。

本発明の改良された加工性のEPDMゴム及び/またはEPDMゴムは、背景技術の特許文献に記載されたような加工の容易さを与える多モード特性を有するように調整またはブレンドされる。例えば、チーグラー-ナック配位重合により生成されたこれらのエラストマーポリマーは物理的にブレンドされ、広いMWDのポリマーを生成するそれらの能力につき選択された触媒系を使用して調整され、多重反応器中で調整され、またはモノマー及び触媒注入のための多数の入口を有する管形反応器中で調整される。このような方法が米国特許第4,722,971号、同第4,786,697号、同第4,789,714号、同第4,792,595号、同第4,874,820号、同第5,013,801号、同第3,468,979号、及び同第3,884,993号明細書に良く記載されている。これらの特許の全てが、米国特許ブラクチスの目的で参考として含まれる。英国特許1339061号、同第1543821号、及び同第2023443号が易加工性ゴムを更に教示している。また、相当する米国特許第4,259,468号及び同第4,078,131号が米国特許ブラクチスの目的で参考として含まれる。

多分散性(分子量分布、"MWD")と加工特性の関係が、EPDMを含む組成物に関して公開の文献に発表されていた。こうして、EPDM組成物中の高分子量(MW)フラクションの存在は、プロセスレオロジーに重要な影響を有することが知られている。このような高末端端(high ends)の存在は、Z平均分子量対重量平均(M_w/M_n)の比により特徴付けることができ、M_w/M_nは5~10であることが好ましい。ステラ(G. Stella)及びケレミシノフ(N. P. Cheremisinoff)著「製造効率に関するEPDMの設計」、Polymer Plastic Technology and Engineering 28、2号、185~199頁(1989)を参照のこと。約5以下のM_w/M_nを有するEPDMポリマーは、最良の加工結果を得るには不十分な高MWフラクションを有すると言われる。

触媒、モノマー、反応条件、等を含むEPDMゴム及び/またはEPDMゴムを調整するための一般的な方法の比較的最近の総説に関して、ボルグ(B. L. Borg)著「合成エラストマー(エチレン-プロピレン)」、Encyclopedia of Chemical Technology、第3編、8巻、492~500頁(キルク-オスマー(Kirk-Othmer))及びベル

ストレート(G. VerStrate)著「エチレン-プロピレンエラストマー」、Encyclopedia of Polymer Science and Engineering、第2編、6巻、522~564頁(J. ウィリー・アンド・サンズ(Wiley & Sons)、1986)が挙げられる。

更に、ジエンの夫々につきエチレン性不飽和の残留部位の存在により生じる分枝を減少するためにEPDM重合中に「分枝抑制剤」を混入することが知られている。或る種のルイス塩基、例えば、NH₃が分枝抑制剤として有効であることが当業界で知られている。更に、或る種のアルコキシラン、例えば、メチルシリケート、エチルシリケート、等が、触媒効率または反応性を低下しないで、有効な分枝抑制剤として作用することが知られている。これらの分枝抑制剤は既知の量で既知の操作により添加される。

本発明に有益な改良された加工性のEPDMゴム及び/またはEPDMゴムは、異なる分子量及び、必要により、モノマー組成を有する少なくとも2種のフラクションを含む多モードポリマーブレンドを含むであろう。第一フラクションは全ポリマー含量の70~95重量%、好ましくは80~93重量%を構成し、かつ20~80、好ましくは230~70のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)；1~8、好ましくは1.1~4.5のMw/Mn；ポリマーの45~65重量%、好ましくは50~60重量%のエチレン含量；及びポリマーの1~9重量%、好ましくは2~7重量%のジエンモノマー含量を有するであろう。第一フラクションと異なる第二フラクションは全ポリマーの5~30重量%、好ましくは7~20重量%を構成し、かつ200~70,000、好ましくは500~10,000のムーニー粘度(ML(1+8)、125℃)；1~8、好ましくは1.1~4.5のMw/Mn；ポリマーの45~70重量%、好ましくは50~65重量%のエチレン含量；及びポリマーの0~9重量%、好ましくは1~7重量%のジエンモノマー含量を有するであろう。特に好ましい実施態様において、第一フラクション及び第二フラクションの両方は夫々1.2~3.5のMw/Mnを有するであろう。夫々のフラクションの分子量(ムーニー粘度により表される)が記載されたとおりである限り、モノマー分子内組成分布は2種のフラクションにつき同じであってもよく、また異なってもよい。こうして、背景技術の特許文献の幾つか、例えば、米国特許第4,722,971号明細書に開示されたゆがめて記されたエチレン含量及びジエン含量が、本発明の別の実施態様に相当する。

本発明のエラストマーポリマーのかんりの部分の架橋による加硫、または硬化は、通常知られている手段により行われる。求められた架橋に有益な硬化剤として、過酸化物、硫黄、硫黄ドナー、フェノール樹脂及び具化フェノール樹脂が挙げられる。特に好ましい硬化剤は、高温における架橋網状構造の改良された安定性の理由から過酸化物である。過酸化物硬化剤として、一価の過酸化物、例えば、ジベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルアルキルペルオキシド、アルコイルアルキルペルオキシド、ジアルコイルペルオキシド、ジベンジルペルオキシド、アルキルベンジルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド及びそれらの均等な二価の過酸化物が挙げられる。付加的な記載に関して、ボールドウィン(P. P. Baldwin)及びベルストレート(G. VerStrate)著、「エチレン及びプロピレンのポリオレフィンエラストマー」、Rubber Chemistry and Technology、45、709 (1972)を参照のこと。

加硫前の混合は、典型的には、関係する工業で実施されている一工程方法または多工程方法により行われる。一工程方法において、一種以上のポリマー、カーボンブラック充填剤、通常の添加剤及び変性剤、並びに硬化剤(最後)が、ブレンドを促進するためにできるだけ高温で、かつ硬化剤の活性化温度より低い温度でブレンドされる。例えば、ブレンドはペルオキシ硬化剤が使用される場合このような硬化剤の分解温度より下で行われる(ビス(1-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼンが使用される場合には典型的には100℃)。多工程方法において、硬化剤以外の全ての成分のブレンドは、高温、例えば、140℃で一つ以上の工程で行われ、続いてそのブレンドが硬化剤の添加の前に冷却される。密閉式ミキサー、例えば、接線ローターまたはかみ合いローターを備えた密閉式ミキサー、例えば、パンバリーが、一工程方法または多工程方法の初期混合工程に典型的に使用される。必要な冷却がオープンミルで典型的に行われ、続いてそのミルで、またはパンバリーミキサーもしくはその他の密閉式ミキサー中で硬化剤が添加され、ブレンドされる。こうして配合されたオレフィン性エラストマーブレンドは成形または押出により成形され、典型的には150℃〜240℃の温度に上昇される。その熱が架橋反応を活性化し、成形コンパウンドの加硫を生じる。成形または押出、及び加硫によるゴム部品の既知の成形方法のいずれもが本発明に有益

好ましくは弾性保持のために、65〜150 phr、更に好ましくは70〜115 phr で使用される。本発明により使用されるカーボンブラックは、フレームブラックとしても知られているランプブラック方法により製造し得る。このようなブラックは知られている最も古い型の幾つかであるが、ランプブラックは、おそらくそれらが現在多量に使用されていないために、ASTM等級に指定されていない。製造方法は公知であり、一般に可燃性液体を燃焼し、管または煙突により煙または煙霧を抜き取り、そしてサイクロンまたはフィルターセパレーターによりカーボンブラックを分離することからなる。可燃性液体は典型的には燃料油である。

通常の添加剤及び変性剤は、典型的には、示された量で有益であると一般に知られている下記の物質を含む。これらの組成及び量は例示及び代表のみと考えられるべきであり、そのリストは記載されたような本発明の限定を表すことを目的としない。

であらう。更なる情報に関して、 Hoffman(Hoffman)の Rubber Technology Handbook(ハンセン(Hansen)、1989)を参照のこと。

現在、ゴム工業で使用されるカーボンブラックは、製造方法により五つの異なる型に分類される。こうして、流行の型はファーネスブラックであり、チャンネルブラック、ランプブラック、アセチレンブラック及びサーマルブラックの全てがたいして流行していない。夫々の型は一般に下記の特性決定を満たしている。個々のカーボンブラック粒子は形状がほぼ球形であるが、凝結体と称されるチェーンまたはクラスターで存在する。凝結体は、順に、凝集物中でクラスター形成する傾向があり、これらはゴムと混合する際に分解すると考えられる。しかしながら、凝結体は分解を免れる傾向があり、本質的には加硫物中に見られるカーボンブラックの単位に相当する。凝結体の型はブラックの“構造”を示し、そしてゴム分子に露出されたブラックの表面積がゴム分子が浸透するのにはあまりに小さいゴム内部の細孔または溝から隠れているブラックの表面積の比を表す。構造が高次である程、凝結体当たりの粒子の数が大きい。こうして、カーボンブラックは基本的な球サイズ、構造(凝結体のサイズ及び形状)、及び表面積により都合よく特性決定し得る。カーボンブラックを分析する手段が、Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers、11章、220〜238頁(アプライド・サイエンス・パブリッシャーズ(Applied Science Publishers)、第3編、1983)に見られる。

本発明のランプブラックは、低表面積(高い平均粒径)、広い粒径分布、及び高次構造を有するカーボンブラックである。こうして、下記の特性が、本発明につき現在知られている最良の様式の選択を記載する:(a)70〜120、好ましくは80〜120、最も好ましくは100〜120の平均粒径;(b)少なくとも40マイクロメートルの粒子及び225マイクロメートル、好ましくは50〜200マイクロメートルの粒子を含む広い粒径分布;及び(c)BET分析により測定して16〜30m²/g、好ましくは18〜28m²/gまたはヨウ素吸収により測定して20〜40mg/gの表面積。構造は、ISO 4656-1978によるDBP吸収(ml/100g)により測定して90〜125、好ましくは95〜108であるべきである。これらの基準を満たすカーボンブラックが、デグサ(Degussa)AG(ドイツ)から商品名デュレックス(DUREX)-0(商標)として現在市販されている。本発明のカーボンブラックは、典型的には、通常知られている量、

機能	添加剤/変性剤	量(phr)
可塑剤/プロセス油	パラフィン油	25〜70
加工助剤	ポリエチレンワックス ステアリン酸 ステアリン酸亜鉛 ステアリン酸カルシウム	2〜10
安定剤	芳香族アミン ヒンダードフェノールまたはポリマー状 ジヒドロキノリン	0.5〜3.5
加硫活性化剤	トリアリルシアヌレート イソシアヌレート トリアルキルホスフェート トリアルキルメリテート ジアルキルフタレート m-フェニレンビスマレイミド エチレングリコールジメチルアクリレート トリメチロールプロパン トリメチルアクリレート 1,3-ブチレングリコール ジメチルアクリレート	0.5〜3.0
硬化剤	過酸化物、硫黄、等	1.5〜10
白色充填剤	炭酸カルシウム 焼成クレー及びシリカ 二酸化チタン、等	5〜50

本発明のコンパウンドの典型的な工業用途として、下記の用途が挙げられる。液体移動またはシールに関する全ての部品、例えば、冷暖ホース、注ぎ口付きのホースブライシングコンパウンド、ラジエーターシール、ブレーキホースチューブ、油圧ブレーキホースカバー、ブレーキカップ; 鉱物(石灰、岩、等)の如

特表平7-508770 (5)

表I: ポリマー特性

ポリマー特性	V7509 比較	V7500
ムーニー粘度		
ML (1+8), 125 °C	70	82
エチレン含量		
重量%	50	50
ENB 含量、重量%		
(5-エチリデン-2-ノルボルネン)	2.6-3.0	3.5
MWD M _w /M _n	2.5	6
M _w /M _n		

本発明のポリマーを使用することの主たる加工上の利点は、V7509 比較に較べて、100 °Cで行われた低いコンパウンドムーニー粘度測定により明らかに示されるようにコンパウンドの体積粘性係数の低下である（表IIを参照のこと）。

さばら荷材料の輸送に関する全ての部品、例えば、コンベヤーベルト；及び自動車工業の高温使用に関する全ての部品、例えば、エンジン取付具、排気管ハンガー、ヘッドランプガasket、Vベルトまたは建築工業の高温使用に関する全ての部品、例えば、プロファイル及びシールガasket。

下記の実施例は、以上の説明を説明するために示される。全ての部、割合及び%は、特に示さない限り重量基準である。実施例は本発明の或る実施態様に関するものであり得るが、それらは特別な点で本発明を限定するものと見なされるべきではない。

実施例 1

この実施例のEPDMポリマーは、表Iに示されたように特性決定された市販の製品であった。比較製品は、実質的に単一モードのMWDを示すM_w/M_nを有するビスタロン（商標）7509（エクソン・ケミカル社、ヒューストン、TX、米国）であった。本発明の実施例は、高分子量フラクションを示すM_w/M_nを有し、狭いMWD、並びに良好な加工のための高末端及び低末端を有する特注銘柄として販売されているビスタロン（商標）7500（エクソン・ケミカルInt. マーケティングB.V.、クライネム、ベルギー）を使用した。

比較V7509 ポリマー及びV7500 が表Iに記載される。コンパウンドの性質が表IIに記載される。

表II: コンパウンドの性質

ポリマー特性	V7509 比較	V7500
ムーニー粘度、ML (1+4), 100 °C (ISO 289)	103	82
180 °Cで20分の加硫後の物理的性質—		
100 %モジュラス、MPa	2.5	2.6
破断点伸び、MPa (ISO 37-1977)	550	500
180 °Cで20分—160 °Cで22時間+25°Cで3時間の加硫後の圧縮永久歪、%	72	68
(VWP3307)		
160 °Cで96時間の空気エージング後の物理的性質 (ISO 37-1977)		
100 %モジュラス、MPa	3.1	3.2
破断点伸び、MPa	380	360
100 °Cで22時間の油エージング後の物理的性質 (ISO 37-1977)		
100 %モジュラス、MPa	2.5	3.0
破断点伸び、MPa	345	350

配合:

ポリマー	100pbw	V7509 及びV7500
デュレックス-O (商標) (デグサA.G.、ドイツ)	110phr	カーボンブラック充填剤
フレクソン815(商標) (エッソS.A.F.、フランス)	45phr	パラフィン油
フレクトールH (商標) (モンサントS.A.、ベルギー)	1phr	ポリマー状(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)安定剤

EDMA (商標) (レーマン+ボス社、ドイツ)	0.5phr	エチレン/グリコール
ペーカドックス (商標) 1440 (アクトンB.V.、オランダ)	7phr	ジメチルアクリレート活性剤 ビス(4-ブチルペルオキシ-イソプロピル)ベンゼン

実施例 2

この実施例において、表Iに記載されたV7500 に3種の異なる型のカーボンブラック：フレームブラック（これは本発明に基く）及びファーンズ法で製造された2種のカーボンブラック（FEF N-550及びSRF N-774）を配合した。3つの場合、カーボンブラックの量を調節してコンパウンド硬度をできるだけ一定に保った。FEF N-550 ブラックはフレームブラックよりも大きい表面積（小さい平均粒径）を有するが、殆ど匹敵する構造（匹敵するDBP 吸収値）を有し、一方、SRF N-774 は匹敵する表面積（同じ平均粒径）と低次の構造を有する（表III）。

表III: カーボンブラック特性

	デュレックス-O (商標)	FEF N-550	SRF N-774
表面積			
ヨウ素吸収、g/kg	28	44	25
構造			
DBP 吸収、ml/100gr	102	118	75

これらの3種のカーボンブラックで得られたコンパウンドの性質を表IVに記載する。

特表平7-508770 (6)

表IV: コンパウンドの性質

	デュレックス-0 (商標)	FEP N-550	SRF N-774
硬度(AFTM D2240-86)	57	59	55
100 °Cにおけるムーニー	87	79	73
粘度(ISO 37-1977)			
180 °Cで20分の加硫後の			
物理的性質(ISO 37-1977)			
100 %モジュラス, MPa	2.6	2.4	1.8
破断点伸び, MPa	500	320	345
180 °Cで20分-160 °Cで			
22時間+25°Cで3時間の	68	68	74
加硫後の圧縮永久歪, %			
(VWP3307)			
160 °Cで96時間の空気			
エージング後の			
物理的性質(ISO 37-1977)			
100 %モジュラス, MPa	3.2	3.3	3.0
破断点伸び, MPa	360	275	260
100 °Cで22時間の油			
エージング後の			
物理的性質(ISO 37-1977)			
100 %モジュラス, MPa	3.0	3.3	2.2
破断点伸び, MPa	350	190	215

注: 表IIと同様に、下記のカーボンブラック配合量を含む表IVのコンパウンド配合

FEP	100phr
SRF	130phr
デュレックス-0 (商標)	110phr

FEP N-550 コンパウンドと比較して、デュレックス-0 (商標) コンパウンドは最初の加硫試料だけでなく、油エージング試料及び空気エージング試料で改良された100 %の伸びにおけるモジュラス及び破断点伸びを示す。デュレックス-0 (商標) コンパウンドで観察された改良は、その比較がSRF N-774 コンパウンドを用いて行われる場合に更に明らかである。

本発明が特別な材料、手段及び実施態様に関して記載されたが、本発明は開示された特別なものに限定されず、請求の範囲内の全ての均等物に及ぶことが理解されるべきである。

国際調査報告

PCT/EP 93/00683

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classifications systems apply, indicate all) ¹		
According to International Patent Classification (IPC) or to Paris Patent Classification and IPC: Int.Cl. 5 COB23/16; COB3/04		
2. FIELDS SEARCHED		
Classification System: International Classification System		
Int.Cl. 5	COB2 ; COB3	
Documents searched other than International Classification to the extent that such documents are included in the Public Standard ¹		
3. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ²		
Category ³	Class of Document ⁴ , with indication, where appropriate, of the relevant paragraph ⁵	Relevance to Class No. ⁶
A	US, A, 4 722 971 (DATTA ET AL) 2 February 1988 cited in the application see abstract	1
A	US, A, 3 355 247 (J. C. KREJCI) 28 November 1967 see column 2, line 27 - line 35	1
<p>¹ Special categories of cited documents: ^{"A"} Abstracts following the present state of the art which is not considered to be of particular interest ^{"B"} Abstracts following the present state of the art which is not considered to be of particular interest ^{"C"} Abstracts which may have been published in priority documents or which may be considered to be of particular interest ^{"D"} Abstracts which may have been published in priority documents or which may be considered to be of particular interest ^{"E"} Abstracts published prior to the International filing date but later than the priority date stated</p> <p>² Documents published after the International filing date but prior to the date of publication of the present application and which are considered to be of particular interest or which are considered to be of particular interest ³ Documents of particular interest, the abstracts of which are considered to be of particular interest or which are considered to be of particular interest ⁴ Documents of particular interest, the abstracts of which are considered to be of particular interest or which are considered to be of particular interest ⁵ Documents of particular interest, the abstracts of which are considered to be of particular interest or which are considered to be of particular interest ⁶ Documents of particular interest, the abstracts of which are considered to be of particular interest or which are considered to be of particular interest</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of the International Search Report	
09 SEPTEMBER 1993	23.09.93	
International Searching Authority	Signature of Authorizing Officer	
EUROPEAN PATENT OFFICE	GOOVAERTS R. E.	

Form PCT/ISA/210 (annex to the Rules) 1993

国際調査報告

EP 9300683
SA 71554

This source lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on. The European Patent Office is in no way liable for those particulars which are merely given for the purpose of information. 09/09/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4722971	02-02-88	EP-A, B 0227206 JP-A- 63037149	01-07-87 17-02-88
US-A-3355247		FR-A- 1450528 GB-A- 1108241	

EP 9300683

For more details about this source, see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/93

【公報種別】特許法第17条第1項及び特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成12年8月15日(2000. 8. 15)

【公表番号】特表平7-508770

【公表日】平成7年9月28日(1995. 9. 28)

【年通号数】

【出願番号】特願平5-517925

【国際特許分類第7版】

C08L 23/16 LCY

C08K 3/04 KDZ

C09K 3/10

【F I】

C08L 23/16 LCY

C08K 3/04 KDZ

C09K 3/10 C

手 続 補 正 書

12 3.21
平成 年 月 日

特許庁長官 近 藤 隆 彦 殿

1. 事件の表示 平成5年特許願第517925号

2. 補正をする者

事件との関係 出 願 人

名 稱 エクソン ケミカル パテンツ インコーポレイテッド

3. 代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号
電話(代) 3211-8741

氏 名 (5995) 弁護士 中 村 健



4. 補正命令の口付 出 発

5. 補正対象書類名 明細書

6. 補正対象項目名 明細書及び請求の範囲

7. 補正の内容

1. 請求の範囲を別紙のとおり訂正する。

2. 本件明細書第3頁16~18行記載の「70マイクロメートル…225マイクロメートル」を「70~120ナノメートルの平均粒径、40~225ナノメートル」に訂正する。

3. 同書第8頁下8~下7行記載の「最も好ましくは100~120の…50~200マイクロメートル」を「最も好ましくは100~120ナノメートルの平均粒径:(b) 少なくとも40~225、好ましくは50~200ナノメートル」に訂正する。

請求の範囲

1. 改良された加工性のEPDMゴム及び又はEPDMゴムと、70～120ナノメートルの平均粒径、40～225ナノメートルまでのサイズの粒子を含む粒状分布、BET分析技術により測定して16～30m²/gの表面積、及びDBP吸収により測定して90～125ml/100gの構造を有するカーボンブラックを含むことを特徴とする加硫性のオレフィン性エラストマーコンパウンド。
2. 前記ゴムが異なる分子量を有する少なくとも二つのフラクションを含む請求項1記載のコンパウンド。
3. 前記ゴムが、
 - a) 全ポリマー含量の70～95重量%を構成し、20～80のムーニー粘度(M1, (1+8), 125℃)、1～8のMw/Mn、ポリマーの45～65重量%のエチレン含量、及びポリマーの1～9重量%のジエンモノマー含量を有する第一フラクションと、
 - b) 全ポリマーの5～30重量%を構成し、かつ200～70,000のムーニー粘度(M1(1+8), 125℃)、1～8のMw/Mn、ポリマーの45～70重量%のエチレン含量、及びポリマーの0～9重量%のジエンモノマー含量を有する第二フラクションとを含む請求項2記載のコンパウンド。
4. 前記第一フラクションa)が30～70のムーニー粘度(M1(1+8), 125℃)、1.1～4.5のMw/Mn、ポリマーの50～60重量%のエチレン含量、及び2～7重量%のジエンモノマー含量を有し、かつ前記第二フラクションb)が500～10,000のムーニー粘度(M1(1+8), 125℃)、1.1～4.5のMw/Mn、及び1～7重量%のジエンモノマー含量を有する請求項3記載のコンパウンド。
5. 前記第一フラクションa)と前記第二フラクションb)の両方が1.2～3.5のMw/Mnを有する請求項4記載のコンパウンド。
6. 前記カーボンブラックがランブラックまたはフレイムブラックである請求項1～5のいずれか1項に記載のコンパウンド。
7. 請求項1記載のコンパウンドを含み、かつ、加硫後として160℃までの温度におけるエージング後に改良された伸び及びモジュラスを有する成形ゴム製品。

8. 125℃を超える温度で反復して使用するように設計された請求項7記載のゴム製品。
9. 自動車用ホース又は自動車用シールガスケットである請求項7又は8記載のゴム製品。
10. 自動車ボディシール又は建築シール、建築プロファイル及び機械製品用のガスケットからなる群の一つ以上として使用するように設計された請求項7記載のゴム製品。